

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 8 - 1 2 0 0 7 1	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 120071
(43) 【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 5 月 1 4 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) May 14 day
(54) 【発明の名称】 強化ポリエステル樹脂組成物の製造法	(54) [Title of Invention] PRODUCTION METHOD OF REINFORCED POLYESTER RESIN COMPOSITION
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08G 63/78 NMP	C08G 63/78 NMP
C08K 3/34	C08K 3/34
C08L 67/02 KJS	C08L 67/02 KJS
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 6	[Number of Claims] 6
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 8	[Number of Pages in Document] 8
(21) 【出願番号】 特願平 6 - 2 5 8 0 4 6	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 258046
(22) 【出願日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 1 0 月 2 4 日	(22) [Application Date] 1994 (1994) October 24 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 4 5 0 3	[Applicant Code] 000004503
【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社	[Name] UNITIKA LTD. (DB 69-053-7741)
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地	[Address] Hyogo Prefecture Amagasaki City Higashihon-machi 1-Chome 50
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 安江 健治	[Name] Yasue Kenji
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央研究所内	[Address] Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 No. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research Laboratory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 田村 恒雄	[Name] Tamura Tsuneo

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】片平 新一郎

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】吉田 泉

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

(57)【要約】

【目的】 機械的強度、靱性、耐熱性及び寸法安定性に優れた強化ポリエステル樹脂組成物の製造法を提供する。

【構成】 ジカルボン酸成分とジオール成分とからポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのようなポリエステルを製造するに際し、重縮合反応の初期までの段階で、膨潤性フッ素雲母系鉱物及びプロトン酸を配合する。

【特許請求の範囲】 |

【請求項1】 ジカルボン酸成分とジオール成分とからポリエステルを製造するに際し、重縮合反応が完結するまでの任意の段階で、膨潤性フッ素雲母系鉱物及びプロトン酸を配合することを特徴とする強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウム及び／又はリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物の混合物を加熱して得られたものである請求項1記載の強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90～65重量%とナトリウム及び／又はリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物の混合物10～35重量%との混合物を加熱して得られたものである請求項2記載の強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【請求項4】 プロトン酸が、 pK_a が3以下のものである請求項1記載の強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【Address】 Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 No. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research Laboratory

(72)【Inventor】

【Name】 Katahira Shinichiro

【Address】 Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 No. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research Laboratory

(72)【Inventor】

【Name】 Yoshida Izumi

(57)【Abstract】

【Objective】 Production method of reinforced polyester resin composition which is superior in mechanical strength, toughness, the heat resistance and dimensional stability is offered.

【Constitution】 When polyester like polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate from dicarboxylic acid component and diol component is produced, with step to initial stage of condensation polymerization, swellable fluoromica type mineral and theprotic acid are combined.

【Claim(s)】

【Claim 1】 When polyester is produced from dicarboxylic acid component and diol component, until the condensation polymerization completes, with step of option, production method of reinforced polyester resin composition which designates that swellable fluoromica type mineral and protic acid are combined as feature.

【Claim 2】 Swellable fluoromica type mineral, heating silicofluoride of talc and sodium and/or lithium, or blend of fluoride production method of reinforced polyester resin composition which is stated in Claim 1 which is something which is acquired.

【Claim 3】 Swellable fluoromica type mineral, blend of talc 90 to 65 weight % and heating silicofluoride of sodium and/or lithium, or blend 10 to 35 weight % of fluoride production method of reinforced polyester resin composition which is stated in the Claim 2 which is something which is acquired.

【Claim 4】 Protic acid, production method of reinforced polyester resin composition which is stated in Claim 1 where the pK_a is something of 3 or less.

【請求項5】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートである請求項1記載の強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【請求項6】 膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量が生成ポリエステル 100重量部に対して0.01~100重量部である請求項1記載の強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機械的強度、靱性、耐熱性及び寸法安定性に優れた強化ポリエステル樹脂組成物の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルをガラス繊維や炭素繊維などの繊維状強化材やタルクなどの無機質で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリエステルとの親和性に乏しく、これらで強化すると機械的強度や耐熱性は改良されるものの靱性や成形性が低下し、また、繊維状強化材で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるなどの問題点があった。しかも、これら強化材で強化した樹脂組成物では、強化材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しない。また、その場合成形品表面の光沢に代表される外観が悪くなったりする問題点があった（湯本和男編、「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」、P342、日刊工業新聞社、1989年）。

【0003】このような強化ポリエステル樹脂組成物の欠点を改良する試みとして、ポリエステルにワラストナイトなどの無機充填材の配合が試みられている（特開昭54-17959号）。また、チタン酸カリウム繊維などの繊維状微粒子を配合することも提案されている（湯本和男編、「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」、P351、日刊工業新聞社、1989年）が、従来の強化材の問題点を解決するには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を

[Claim 5] Polyester, production method of reinforced polyester resin composition which is stated in Claim 1 which is a polyethylene terephthalate or a polybutylene terephthalate.

[Claim 6] Compounded amount of swellable fluoromica type mineral production method of reinforced polyester resin composition which is stated in the Claim 1 which is a 0.01 to 100 parts by weight vis-a-vis produced polyester 100 parts by weight.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding production method of reinforced polyester resin composition which is superior in mechanical strength, toughness, heat resistance and dimensional stability.

[0002]

[Prior Art] Resin composition which is strengthened with glass fiber or carbon fiber or other fiber reinforcement and talc or other inorganic has widely been known polyester. But, when these reinforcement it is lacking in affinity of polyester, strengthens with these with resin composition where as for mechanical strength and the heat resistance toughness and moldability of those which are improved decrease, in addition, strengthen with fiber reinforcement there was a or other problem where warpage of molded article becomes large. Furthermore, with resin composition which is strengthened with these reinforcement, unless reinforcement is combined to large amount, mechanical strength and heat resistance do not improve. In addition, in that case there was a problem where external appearance which is represented in gloss of surface of molded article becomes bad (Yumoto Kazuo compilation, "saturated polyester resin handbook", P342, Nikkan Kogyo Shimbunsha and 1989).

[0003] Combination of wollastonite or other inorganic filler is tried in polyester as attempt which improves deficiency of this kind of reinforced polyester resin composition, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54 - 17959 number). In addition, (Yumoto Kazuo compilation, "saturated polyester resin handbook", P351, Nikkan Kogyo Shimbunsha and 1989) where it is proposed that potassium titanate fiber or other fiber microparticle is combined, solves problem of conventional reinforcement, it has not reached.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] It is something which

解決し、成形品のそりがなく、機械的強度、靱性、耐熱性、寸法安定性及び表面光沢に優れた強化ポリエステル樹脂組成物の製造法を提供しようとするものである。

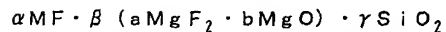
[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、プロトン酸及び膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下にポリエステルを重合することにより効果的に本発明の課題を解決することができることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、ジカルボン酸成分とジオール成分とからポリエステルを製造するに際し、重縮合反応が完結するまでの任意の段階で、膨潤性フッ素雲母系鉱物及びプロトン酸を配合することを特徴とする強化ポリエステル樹脂組成物の製造法にある。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明で用いられる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は次式で示される。



ここで、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a 及び b は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。

【0009】このような膨潤性フッ素雲母系鉱物は、タルクとナトリウム及び／又はリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物の混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては、例えば特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオン及び／又はリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法である。

【0010】この方法ではタルクに珪フッ化アルカリあるいは珪フッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で700～1200℃で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0011】タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいは珪フッ化アルカリの量は、混合物の10～35重量%となるようにすることが好ましく、この範囲を外れると膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

this invention, tries will solve above-mentioned problem, will not be a warp of molded article, to offer production method of thereinforced polyester resin composition which is superior in mechanical strength, toughness, heat resistance, dimensional stability and surface gloss.

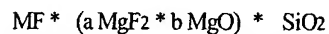
[0005]

[Means to Solve the Problems] These inventors discovering fact that problem of this invention can be solved in effective result of diligent research, with protic acid and polymerizing polyester under existing of swellable fluoromica type mineral in order to solve the above-mentioned problem, arrived in this invention.

[0006] As for gist of namely, this invention, when polyester is produced from the dicarboxylic acid component and diol component, until condensation polymerization completes, with step of the option, there is a production method of reinforced polyester resin composition which designates that swellable fluoromica type mineral and protic acid are combined as feature.

[0007] You explain in detail below, concerning this invention.

[0008] Fluoromica type mineral of swellable which is used with this invention is shown with the next formula.



Here, M displays sodium or lithium, and a and b display each coefficient, it is $0.1 \leq a \leq 2$, $2 \leq b \leq 3.5$, $3 \leq \gamma \leq 4$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$ and $a + b = 1$.

[0009] This kind of swellable fluoromica type mineral is acquired, heat treatment doing silicofluoride of talc and sodium and/or lithium or blend of fluoride. As concrete method, there is a method which is disclosed in the for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-149415 disclosure. It is a method where it uses namely, talc intercalation does sodium ion and/or lithium ion in this and obtains swellable fluoromica type mineral as starting substance.

[0010] With this method alkali silicofluoride or alkali fluoride is mixed to talc, swellable fluoromica type mineral is acquired inside porcelain crucible by short time heat treatment doing with 700 to 1200 °C. As for fluoromica type mineral of swellable which is used with this invention those which are produced with especially this method are desirable.

[0011] When as for quantity of alkali silicofluoride or alkali fluoride which is mixed with talc, it is desirable, deviates from this range to try to become 10 to 35 weight % of blend, productivity of swellable fluoromica type mineral decreases.

【0012】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウム又はリチウムとすることが必要である。

【0013】これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウム又はリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

【0014】また、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調節することも可能である。

【0015】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母がカルボン酸、アルコール、水分子などの極性分子を層間に吸収することにより、層間距離が拡大し、あるいはさらに膨潤へき開して、超微細粒子となる特性を意味し、前記の式で表されるフッ素雲母系鉱物はこのような膨潤性を示すものである。

【0016】一般に、膨潤性を呈するフッ素雲母系鉱物は、イオン交換能を有しているが、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、少なくとも20meq/100gのイオン交換容量を有するものが好ましい。なお、イオン交換容量は、例えば、メチレンブルー吸着法で測定することができる（「粘土ハンドブック第2版」技報堂出版、1987年発行、第502頁）。

【0017】膨潤性フッ素雲母系鉱物は、生成するポリエステル100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~20重量部、最適には1~10重量部の範囲になるようにポリエステルとの重合時に配合される。この配合量があまり少ないと機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が十分発揮されず、多すぎると靱性の低下が大きくなる。

【0018】本発明で用いるプロトン酸は、 pK_a が3以下のものが好ましい。このようなプロトン酸の具体例としては、正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ニリン酸、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、亜塩素酸、ヨウ素酸、p-トルエンサルホン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などがある。

【0019】プロトン酸の配合量は、重合条件によって適宜

[0012] In order to obtain fluoromica type mineral of swellable, as for alkali metal of the alkali silicofluoride or alkali fluoride, it is necessary to make sodium or lithium.

[0013] It is possible to use these alkali metal with alone and it is possible to jointly use. Among alkali metal, in case of potassium because fluoromica type mineral of swellable is not acquired, it is not desirable. If it is a quantity which it jointly uses with sodium or lithium, at same time is limited, also it is possible to use with objective which adjusts swellable.

[0014] In addition, also it is possible to adjust swellable of swellable fluoromica type mineral which trace combines alumina in step which produces the swellable fluoromica type mineral, forms.

[0015] Fluoromica type mineral where swellable as it is called in this invention, interlayer spacings spreads due to fact that fluoromica absorbs carboxylic acid, alcohol and water molecule or other polar molecule into interlayer, or furthermore swelling cleaving does, means the characteristic which becomes ultrafine particle, is displayed with aforementioned system is something which shows this kind of swellable.

[0016] Generally, fluoromica type mineral which displays swellable has had ion exchange ability, but as for swellable fluoromica type mineral which is used with this invention, those which at least possess ion exchange capacity of 20 meq/100g are desirable. Furthermore, as for ion exchange capacity, ("clay handbook 2nd edition" Gihodo Shuppan, 1987 issue, 502 page) which can be measured with for example methylene blue adsorption method.

[0017] Swellable fluoromica type mineral in order in 0.01 to 100 parts by weight, preferably 0.1 to 20 parts by weight and optimum to become range of 1 to 10 parts by weight vis-a-vis polyester 100 parts by weight which is formed, is combined when polymerizing polyester. When this compounded amount is little excessively, improvement effect of mechanical strength, the heat resistance and dimensional stability is not shown fully, when it is many, decrease of toughness becomes large.

[0018] As for protic acid which is used with this invention, pK_a of those of 3 or less is desirable. As embodiment of this kind of protic acid, there is a orthophosphoric acid, a phosphorous acid, a hypophosphorous acid, a diphosphate, a sulfuric acid, a sulfurous acid, a thiosulfuric acid, a hydrochloric acid, a chlorous acid, a iodic acid, a p-toluenesulfonic acid, a chloroacetic acid and a dichloroacetic acid etc.

[0019] As needed to choose with polymerization condition it is

選ぶことができるが、一般的にはポリエステル製造に用いるジオール量に対して、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ モル%の範囲が好ましい。この範囲を超える量のプロトン酸を用いた場合には、エーテル結合などの副反応が起こり易く、融点に代表されるポリエステルの耐熱性が低下することがあるので、好ましくない。また、この範囲に満たない量のプロトン酸を用いた場合には、膨潤性フッ素系母系鉱物の膨潤へき開が不十分となり易く、本発明の効果が不十分となる場合があり、好ましくない。

【0020】本発明において、ポリエステルを形成する成分としては、次のようなジカルボン酸及びジオール（これらのエステル形成性誘導体を含む）が挙げられる。

【0021】ジカルボン酸

アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸など。

【0022】ジオール

エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど。

【0023】好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート及びポリブチレンナフタレートであり、特に好ましいのはポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートである。これらのポリエステルは、酸成分又はアルコール成分の30モル%を超えない範囲で共重合成分を含有していてもよい。

【0024】本発明において、ポリエステルは、通常公知の溶融重合法あるいは溶融重合と固相重合法を併用して製造される。

【0025】ポリエステルの固有粘度は、特に限定されないが、溶媒としてフェノールとテトラクロロエタンとの重量比60/40の混合物を溶媒とし、温度20°Cで測定した固有粘度で0.5~2.0の範囲となるようにすることが好ましい。固有粘

possible compounded amount of theprotic acid, but range of 1×10^{-2} to 1×10^{-4} mole% is desirable generally vis-a-vis the amount of diol which is used for production of polyester. When protic acid of quantity which exceeds this range is used, the ether bond or other side reaction to be easy to happen, because there are times when heat resistance of the polyester which is represented in melting point decreases, it is not desirable. In addition, when protic acid of quantity which is not full in this range is used, swelling cleaving of swellable fluoromica type mineral is easy to become insufficient, there are times when effect of this invention becomes insufficient, are not desirable.

[0020] Regarding to this invention, you can list next kind of dicarboxylic acid and the diol (These ester-forming derivative are included.) as component which forms polyester.

[0021] Dicarboxylic acid

Adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 2-chloro terephthalic acid, 2-methyl terephthalic acid, 5-methyl isophthalic acid, sodium 5-sulfoisophthalic acid, hexahydroterephthalic acid, hexahydroisophthalic acid, biphenyl dicarboxylic acid, diphenylether dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and diglycol acid etc.

[0022] Diol

Ethyleneglycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexane dimethanol, neopentyl glycol, diethylene glycol, 1,4-bis(-hydroxyethoxy) benzene, polyethylene glycol, polypropylene glycol and polytetramethylene glycol etc.

[0023] Desirable polyester, is polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene naphthalate and polybutylene naphthalate, the fact that especially it is desirable is polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate. These polyester may contain copolymer component in range which does not exceed the 30 mole% of acid component or alcohol component.

[0024] Regarding to this invention, polyester is produced, usually jointly using melt polymerization method or melt polymerization and solid phase polymerization of public knowledge.

[0025] Inherent viscosity of polyester is not limited especially. blend of weight ratio 60/40 of phenol and tetrachloroethane is designated as the solvent as solvent, it is desirable to try to become range of the 0.5 to 2.0 with inherent viscosity which

度が 0.5未満であると樹脂組成物の機械的性能が劣り、固有粘度が 2.0を超えると樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。]

【0026】本発明の方法を、ポリエチレンテレフタレートの場合を例にしてさらに詳しく説明する。ポリエチレンテレフタレートの製造法としては、テレフタル酸とエチレングリコールとを原料とする直接エステル化法と、ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとを原料とするエステル交換法とがある。

【0027】本発明の強化ポリエステル樹脂組成物の製造法には、上記直接エステル化法及びエステル交換法のいずれでも方法も適用できる。

【0028】膨潤性フッ素雲母系鉱物及びプロトン酸は、ポリエステルの重縮合反応が完結するまでの任意の段階で配合することができるが、エステル化工程又はエステル交換工程あるいはこれらの工程で得られたオリゴマーに配合するのが好ましい。

【0029】重縮合が完結し、高分子量のポリエステルが生成してから、膨潤性フッ素雲母系鉱物及びプロトン酸を配合しても顕著な効果が奏されない。

【0030】膨潤性フッ素雲母系鉱物は、直接製造工程に加えてもよいし、予め、ジカルボン酸成分又はジオール成分に混合してから製造工程に加えてもよい。

【0031】強化ポリエステル樹脂組成物を製造するにあたり、とくに触媒は必要としないが、公知のエステル交換触媒あるいは重縮合触媒を用いてもよい。エステル交換触媒の例としては、(a) ナトリウムやマグネシウムのメチラート、(b) 亜鉛、カドミウム、マンガン、コバルト、カルシウム、バリウムの脂肪酸塩、炭酸塩、ホウ酸、(c) 金属マグネシウム、(d) 鉛、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウムの酸化物などがある。重縮合触媒としては、上記エステル交換触媒に加えて、チタン、アンチモン、スズもしくはゲルマニウムのアルコキシド、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、塩化物などがある。]

【0032】強化ポリエステル樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、強化材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類

was measured with temperature 20 °C. When inherent viscosity is under 0.5, mechanical performance of resin composition being inferior, when inherent viscosity exceeds 2.0, because moldability of the resin composition decreases quickly, it is not desirable.

[0026] Furthermore you explain in detail method of this invention, with the case of polyethylene terephthalate as example. As production method of polyethylene terephthalate, there is with a direct esterification which as starting material designates terephthalic acid and ethyleneglycol and a transesterification method which designates dimethyl terephthalate and the ethyleneglycol as starting material.

[0027] It can apply above-mentioned direct esterification and method to production method of the reinforced polyester resin composition of this invention, with whichever of transesterification method.

[0028] Until condensation polymerization of polyester completes, it can combine swellable fluoromica type mineral and the protic acid, with step of option, but esterification step or ester exchange step or it is desirable to combine to oligomer which is acquired with the step.

[0029] Condensation polymerization to complete, after polyester of high molecular weight forming, combining the swellable fluoromica type mineral and protic acid, it does not possess marked effect.

[0030] Swellable fluoromica type mineral, in addition to production step directly it is good after and, beforehand, mixing to dicarboxylic acid component or diol component, in addition to production step it is good.

[0031] When reinforced polyester resin composition is produced, especially catalyst does not need. Making use of ester exchange catalyst or condensation catalyst of public knowledge it is good. As example of ester exchange catalyst, (a) sodium and methylate of magnesium, the (b) zinc, aliphatic acid salt of cadmium, manganese, cobalt, calcium and the barium, carbonate, boric acid and (c) metal magnesium, (d) lead, there is a zinc, an antimony and an oxide etc of germanium. As condensation catalyst, alkoxide of titanium, antimony, tin or the germanium, there is an oxide, a carbonate, a hydroxide, a sulfate and a chloride etc in addition to above-mentioned ester exchange catalyst.

[0032] If, characteristic is not impaired largely in reinforced polyester resin composition, also it is possible to add pigment, heat stabilizer, antioxidant, antiweathering agent, flame retardant, the plasticizer, mold release and reinforcement etc in. As heat stabilizer and antioxidant, for example hindered

、イオウ化合物などを使用することができる。これらの添加剤は、重合時あるいは得られた樹脂組成物を溶融混練又は溶融成形する際に加えられる。

【0033】本発明の方法で得られる樹脂組成物は、通常の成形加工方法で成形品、フィルム、繊維などとしてすることができる。例えば射出成形、押出成形、吹き込み成形、焼結成形等の熱溶融成形法や有機溶媒溶液から流延法により薄膜とする方法が採用できる。

【0034】本発明の方法で得られる樹脂組成物は、機械的強度、耐熱性及び寸法安定性がポリエステル単独の場合に比べて顕著に改良され、また、温度による機械的性質や寸法の変化が少ない。この樹脂組成物は、その優れた性能により、電気・電子機器分野におけるスイッチやコネクタ等の機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクター等の光学部品など、機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなど、ボトルに代表される容器類などとして使用される。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例で用いたフッ素雲母及び測定法は次のとおりである。

1. フッ素雲母

ボールミルにより平均粒径が $2\mu\text{m}$ となるように粉碎したタルクと平均粒径が $2\mu\text{m}$ の表1に示す珪フッ化物、フッ化物及びアルミナを表1に示す割合(重量部)で混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間 800°C に保持し、M-1～M-6のフッ素雲母を合成した。生成したフッ素雲母M-1～M-6をX線粉末法で測定した結果、原料タルクのC軸方向の厚さ 9.2\AA に対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母の生成を示す $12\sim 16\text{\AA}$ に対応するピークが認められた。また、得られたフッ素雲母のイオン交換容量をメチレンブルー吸着法で測定した結果を表1に付記した。

【0036】

phenols, phosphorus compound, hindered amine and the sulfur compound etc can be used. These additive are added, at time of polymerization or when the melt mixing or melt molding doing resin composition which is acquired.

[0033] It can designate resin composition which is acquired with method of the invention, as molded article, film and fiber etc with conventional molding and fabrication method. You can adopt method which is made thin film from for example injection molding, the extrusion molding, blow molding, bake molding or other hot melt molding method and organic solvent solution with casting method.

[0034] Resin composition which is acquired with method of this invention is improved remarkably in comparison with when mechanical strength, heat resistance and dimensional stability are polyester alone, in addition, change of mechanical property and dimension with the temperature is little. As for this resin composition, switch and in connector or other mechanical part and housing and the automobile field underhood part and externally mounted part, such as external panel part item are represented in the bottle or reflector or other optical component in electricity* electronic equipment field that with performance which is superior, it is used, as container which such as gear and bearing retainer in machine field etc.

[0035]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained concretely with Working Example. Furthermore, fluoromica and measurement method which are used with the Working Example and Comparative Example are as follows.

1. fluoromica

In order for average particle diameter to become $2\mu\text{m}$ depending upon ball mill, it mixed with relative (parts by weight) which shows silicofluoride, fluoride and the alumina which talc and average particle diameter which powder fragment are done in the Table 1 of $2\mu\text{m}$ are shown in Table 1 inserted this in porcelain crucible, with electric furnace kept in 1 hour 800°C , synthesized fluoromica of M-1 to M-6. As for result of measuring fluoromica M-1 to M-6 which it forms with the x-ray powder method, as for peak which corresponds to thickness 9.2\AA of C-axis direction of starting material talc it disappeared, it could recognize peak which corresponds to $12\sim 16\text{\AA}$ which shows formation of swellable fluoromica. In addition, result of measuring ion exchange capacity of fluoromica which is acquired with methylene blue adsorption method symbol was done in Table 1.

[0036]

【表 1】

フッ素素母		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
配 合 組 成	タルク	80	80	80	80	80	80
	珪フッ化ナトリウム	20		6	10	16	6
	珪フッ化リチウム		20		10	2	6
	珪フッ化カリウム					2	
	フッ化ナトリウム			6			
	アルミナ			8			8
イオン交換容量 (meq/100g)		76	88	54	80	69	57

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6 珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6 珪フッ化カリウム : K_2SiF_6 フッ化ナトリウム : NaF アルミナ : Al_2O_3

【0037】 2. 測定法

(1) 引張強度及び破断伸度

ASTM D638 に基づいて測定した。

(2) アイゾット衝撃強度

ASTM D256 に基づいて、厚さ 3.2mmの試験片を用いて測定した。

(3) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648 に基づいて、荷重 18.6kg/cm²及び 4.5kg/cm²で測定した。

(4) 成形収縮率

ポリエチレンテレフタレートの場合、シリンダー温度 270°C、金型温度 60°C の条件で射出成形機を用い、厚み 3mm、縦 5cm×横 5cm の金型を用いて試験片を成形し、縦と横方向の平均の成形収縮率を求めた。ポリブチレンテレフタレートの場合、シリンダー温度を 240°C とした以外は同様にして成形収縮率を求めた。

(5) 線膨張係数

[0037] 2. measurement method

(1) Tensile strength and elongation at break

It measured on basis of ASTM D638.

(2) Izod impact strength

It measured on basis of ASTM D256, making use of test piece of the thickness 3.2 mm.

(3) Heat distortion temperature (HDT)

On basis of ASTM D648, it measured with load 18.6 kg/cm² and 4.5 kg/cm².

(4) Mold shrinkage

In case of polyethylene terephthalate, test piece it formed with condition of cylinder temperature 270 °C and mold temperature 60 °C making use of injection molding machine, making use of mold of the thickness 3 mm and vertical 5 cm X side 5 cm, length and sought average mold shrinkage of transverse direction. In case of polybutylene terephthalate, other than designating cylinder temperature as 240 °C, the mold shrinkage was sought with as similar.

(5) Linear expansion coefficient

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

成形収縮率の測定に供した試験片の中央部から1 cm角の試料を切り出し、線膨張率測定器（島津製作所社製 TMA-50型）を用い、3℃/分の昇温速度で25℃から70℃までの温度での平均の線膨張係数を測定した。（線膨張率は縦方向と横方向の平均の値で表した。）

(6) そり

成形収縮率の測定に用いた試験片を凹面を下にして水平面に載せ、凸面の水平面からの最大高さから3 mmを減じた値をもってそりの量とした。

(7) 表面光沢

光沢計（村上色彩技術研究所製グロスメーターGM-30）を用い、成形収縮率の測定に供した試験片について60度の角度で表面光沢度を測定した。

(8) 結晶化促進効果

ペレットを融点以上に加熱後、水中に投じて急冷することにより、非晶試料を得た。これをDSC（示差熱分析計）を用い、20℃/分の昇温速度で結晶化速度のピーク温度を求めた。このピーク温度をもって促進効果の評価を行った（ピーク温度が低いほど顕著な結晶化促進効果を有する）。|

[0038] 実施例1

攪拌装置、分縮器、原料仕込口及び生成物取り出し口を備えたエステル化槽と重縮合槽との2槽からなる重合装置を用いて強化ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂組成物を製造した。エステル化槽にエチレングリコールとテレフタル酸とをモル比 1.6/1 の割合で仕込み、p-トルエンスルホン酸をエチレングリコールに対して 1×10^{-2} モル%、フッ素雲母系鉱物M-1を理論生成ポリマー量 100重量部に対して2重量部となるように仕込んだ。攪拌しながら255℃で2時間反応を行い、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレートを生成分とするオリゴマーを得た。このオリゴマーを重縮合槽に移送し、減圧下、常法により275℃で4時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却、カットしてペレットとした。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.58であった。このペレットを用い、シリンダー温度270℃、金型温度60℃の条件で射出成形機により、各種試験片を成形し、性能の評価を行った。結果を表2に示す。

Sample of 1 cm square was cut from center of test piece which is offered to measurement of mold shrinkage, with heating rate of 3 °C per minute the average linear expansion coefficient with temperature to 70 °C was measured from 25 °C making use of linear expansion ratio measuring apparatus (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) supplied TMA - 50 type). (You displayed linear expansion ratio at average value of machine direction and transverse direction.)

(6) Warpage

It placed test piece which is used for measurement of mold shrinkage in the horizontal plane with concave surface as under, it made quantity of warpage with value which reduces 3 mm from maximum height from horizontal plane of convex surface.

(7) Surface luster

Surface gloss was measured with angle of 60 degrees making use of the gloss meter (Murakami Color Research Laboratory make gloss meter GM - 30), concerning test piece which is offered to measurement of the mold shrinkage.

(8) Crystallization promotion effect

After heating, throwing pellet to underwater in melting point or higher, it acquired amorphous sample by quench doing. This making use of DSC (differential thermal analyzer), peak temperature of crystallization rate was sought with the heating rate of 20 °C per minute. (It possesses extent marked crystallization promotion effect where peak temperature is low.) which appraised promoting effect with this peak temperature.

[0038] Working Example 1

Reinforced polyethylene terephthalate (PET) resin composition was produced making use of polymerization equipment which consists of the 2 tank of esterification tank and condensation polymerization tank which have stirring apparatus, separator, the raw material inlet and product removal port. In order to become 2 parts by weight at ratio of mole ratio 1.6/1 1×10^{-2} mole% and the fluoromica type mineral M-1 vis-a-vis theoretical amount of produced polymer 100 parts by weight addition and p-toluenesulfonic acid vis-a-vis ethyleneglycol, you inserted with ethyleneglycol and terephthalic acid in esterification tank. While agitating, it reacted 2 hours with 255 °C, it acquired the oligomer which designates bis(β -hydroxyethyl) terephthalate as main component. It transported this oligomer to condensation polymerization tank, it reacted 4 hours with the 275 °C under vacuum, with conventional method, discharged molten polymer from the removal port, cooled this, cut off and made pellet. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.58.

【0039】実施例2

フッ素雲母系鉱物M-1の配合量を5重量部とした他は実施例1と同様にして強化PET樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.60であった。実施例1の場合と同様にして性能評価を行った結果を表2に示す。

【0040】実施例3

フッ素雲母系鉱物M-1の配合量を1重量部とした他は実施例1と同様にして強化PET樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.59であった。実施例1の場合と同様にして性能評価を行った結果を表2に示す。

【0041】実施例4

攪拌装置、分縮器、原料仕込口及び生成物取り出し口を備えたエステル交換槽と重縮合槽との2槽からなる重合装置を用いて強化PET樹脂組成物を製造した。エステル交換槽にエチレングリコールとジメチルテレフタレートとをモル比1/1.3の割合で仕込み、硫酸をエチレングリコールに対して 1×10^{-2} モル%、フッ素雲母系鉱物M-2を理論生成ポリマー量100重量部に対して2重量部となるように仕込み、攪拌しながら255°Cで2時間反応を行い、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートを生成分とするオリゴマーを得た。このオリゴマーを重縮合槽に移送し、減圧下、常法により275°Cで4時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却、カットしてペレットとした。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.59であった。実施例1の場合と同様にして性能評価を行った結果を表2に示す。

【0042】実施例5

フッ素雲母系鉱物をM-3とした他は実施例4と同様にして強化PET樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.60であった。実施例1の場合と同様にして性能評価を行った結果を表2に示す。

Making use of this pellet, various test piece it formed with the condition of cylinder temperature 270 °C and mold temperature 60 °C with injection molding machine, appraised performance. result is shown in Table 2.

{0039} Working Example 2

Besides compounded amount of fluoromica type mineral M-1 is designated as 5 parts by weight the strengthening PET resin composition was produced with as similar to Working Example 1. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.60. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 1 is shown in Table 2.

{0040} Working Example 3

Besides compounded amount of fluoromica type mineral M-1 is designated as 1 part by weight the strengthening PET resin composition was produced with as similar to Working Example 1. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.59. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 1 is shown in Table 2.

{0041} Working Example 4

Strengthening PET resin composition was produced making use of polymerization equipment which consists of 2 tank of ester exchange tank and condensation polymerization tank which have the stirring apparatus, separator, raw material inlet and product removal port. While at ratio of mole ratio 1/1.3 addition and sulfuric acid vis-a-vis the ethyleneglycol 1 X 10⁻² mole% and fluoromica type mineral M-2 in order to become 2 parts by weight vis-a-vis the theoretical amount of produced polymer 100 parts by weight, inserting with ethyleneglycol and dimethyl terephthalate in ester exchange tank, agitating it reacted 2 hours with 255 °C, it acquired oligomer which designates bis(-hydroxyethyl) terephthalate as main component. It transported this oligomer to condensation polymerization tank, it reacted 4 hours with the 275 °C under vacuum, with conventional method, discharged molten polymer from the removal port, cooled this, cut off and made pellet. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.59. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 1 is shown in Table 2.

{0042} Working Example 5

Besides fluoromica type mineral is designated as M-3 strengthening PET resin composition was produced with as similar to Working Example 4. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.60. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 1 is shown in Table 2.

【0043】

[0043]

【表2】

[Table 2]

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
ポリエステルの種類		PET	PBT	PBT	PBT	PBT
配合物の種類		M-1	M-1	M-1	M-2	M-3
配合物の量 (重量部)		2.0	5.0	1.0	2.0	2.0
曲げ強度 (kg/cm ²)		890	930	850	880	870
曲げ弾性率 (kg/cm ²)		33000	39000	30000	31000	32000
7/160衝撃強度 (kg-cm/cm)		6.0	5.5	5.4	5.1	5.4
熱変形温度 (°C)	荷重 18.6kg/cm ²	116	121	98	100	102
	荷重 4.5kg/cm ²	185	197	175	175	176
成形収縮率 (%)		0.8	0.6	0.9	0.8	0.8
線膨張係数 (×10 ⁻⁵ °C ⁻¹)		7.5	6.1	8.3	7.6	7.4
そり (nm)		0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
表面光沢 (%)		91.3	91.4	91.3	91.5	91.4
結晶化ピーク温度 (°C)		122	117	128	124	123

【0044】実施例6

[0044] Working Example 6

実施例1で用いたと同じ重合装置を用い、強化ポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂組成物を製造した。エステル化槽に1,4-ブタンジオールとテレフタル酸とをモル比1/1.6の割合で仕込み、p-トルエンスルホン酸を1,4-ブタンジオールに対して1×10⁻³モル%、フッ素雲母系鉱物M-4を理論生成ポリマー量100重量部に対して2重量部となるように仕込み、攪拌しながら220°Cで2時間反応を行い、ビス(δ-ヒドロキシブチル)テレフタレートを主成分とするオリゴマーを得た。このオリゴマーを重縮合槽に移送し、減圧下、常法により250°Cで4時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却、カットしてペレットとした。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.81であった。このペレットを用い、シリンダー温度240°C、金型温度60°Cの条件で射出成形機により、各種試験片を成形し、性能の評価を行った。結果を表3に示す。

Strengthening polybutylene terephthalate (PBT) resin composition was produced making use of same polymerization equipment as those which are used with Working Example 1. While at ratio of mole ratio 1/1.6 addition and p-toluenesulfonic acid vis-a-vis the 1,4-butanediol 1 X 10⁻³ mole% and fluoromica type mineral M-4 in order to become 2 parts by weight vis-a-vis the theoretical amount of produced polymer 100 parts by weight, inserting with 1,4-butanediol and terephthalic acid in esterification tank, agitating it reacted 2 hours with 220 °C, it acquired oligomer which designates bis(δ-hydroxybutyl) terephthalate as main component. It transported this oligomer to condensation polymerization tank, it reacted 4 hours with the 250 °C under vacuum, with conventional method, discharged molten polymer from the removal port, cooled this, cut off and made pellet. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.81. Making use of this pellet, various test piece it formed with the condition of cylinder temperature 240 °C and mold temperature 60 °C with injection molding machine, appraised performance. result is shown in Table 3.

【0045】実施例7

[0045] Working Example 7

フッ素雲母系鉱物M-4の配合量を5重量部とした他は実施

Besides compounded amount of fluoromica type mineral M-4 i

例6と同様にして強化PBT樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.66であった。実施例6の場合と同様にして性能評価を行った結果を表3に示す。

【0046】実施例8

フッ素雲母系鉱物M-4の配合量を1重量部とした他は実施例6と同様にして強化PBT樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.88であった。実施例6の場合と同様にして性能評価を行った結果を表3に示す。

【0047】実施例9

フッ素雲母系鉱物をM-5とした他は実施例6と同様にして強化PBT樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.81であった。実施例6の場合と同様にして性能評価を行った結果を表3に示す。

【0048】実施例10

フッ素雲母系鉱物をM-6とした他は実施例6と同様にして強化PBT樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.90であった。実施例6の場合と同様にして性能評価を行った結果を表3に示す。

【0049】

s designated as 5 parts by weight reinforced PBT resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.66. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 6 is shown in Table 3.

[0046] Working Example 8

Besides compounded amount of fluoromica type mineral M-4 is designated as 1 part by weight reinforced PBT resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.88. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 6 is shown in Table 3.

[0047] Working Example 9

Besides fluoromica type mineral is designated as M-5 reinforced PBT resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.81. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 6 is shown in Table 3.

[0048] Working Example 10

Besides fluoromica type mineral is designated as M-6 reinforced PBT resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.90. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 6 is shown in Table 3.

[0049]

【表 3】 |

[Table 3]

	実 施 例				
	6	7	8	9	10
ポリエステルの種類	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
配合物の種類	M-1	M-1	M-1	M-5	M-6
配合物の量 (重量部)	2.0	5.0	1.0	2.0	2.0
曲げ強度 (kg/cm ²)	980	1,050	970	940	980
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	33000	41000	33000	33000	32000
7/10t衝撃強度 (kg-cm/cm)	6.4	6.5	6.4	6.2	6.4
熱変形温度 (°C)	荷 重 18.6kg/cm ²	124	141	121	122
	荷 重 4.5kg/cm ²	188	193	185	185
成形収縮率 (%)	1.3	1.1	1.3	1.3	1.3
線膨張係数 ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	7.8	7.9	7.7	7.7	7.6
そ り (mm)	0.6	0.4	0.5	0.6	0.6
表面光沢 (%)	92.1	91.8	92.0	91.8	92.4
結晶化ピーク温度 (°C)	—	—	—	—	—

【0050】比較例 1

フッ素雲母系鉱物を配合しなかった他は実施例 1 と同様にして PET 樹脂を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は 0.59 であった。実施例 1 の場合と同様にして性能評価を行った結果を表 4 に示す。

[0050] Comparative Example 1

Besides fluoromica type mineral is not combined PET resin was produced with assimilar to Working Example 1. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.59. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 1 is shown in Table 4.

【0051】比較例 2

比較例 1 で得られた PET 樹脂にガラス繊維 (GF) (日本電気硝子社製、T277 チョップドストランド、直径 13 μm 、長さ 3mm) を 30 重量% (ポリエチレンテレフタレート 100 重量部に対して 43 重量部) 配合し、押出機を用いシリンダー温度 270°C でコンパウンドし、ガラス繊維強化樹脂組成物のペレットを得た。実施例 1 の場合と同様にして性能評価を行った結果を表 4 に示す。

[0051] Comparative Example 2

30 weight % (Vis-a-vis polyethylene terephthalate 100 parts by weight 43 parts by weight) it combined glass fiber (GF) (Nippon Electric Glass Co. Ltd. (DB 69-057-1831) supplied, T277 chopped strand, diameter 13 μm and length 3 mm) in PET resin which is acquired with Comparative Example 1, compound it did with cylinder temperature 270 °C making use of the extruder, acquired pellet of glass fiber-reinforced resin composition. Result of doing performance evaluation to similar to case of Working Example 1 is shown in Table 4.

【0052】比較例 3

フッ素雲母系鉱物を配合しなかった他は実施例 6 と同様にして PBT 樹脂を製造した。得られたペレットの固有粘度は 0.91 であった。実施例 6 と同様にして性能評価を行った結果を表 4 に示す。

[0052] Comparative Example 3

Besides fluoromica type mineral is not combined PBT resin was produced with assimilar to Working Example 6. inherent viscosity of pellet which is acquired was 0.91. Result of doing performance evaluation to similar to Working Example 6 is shown in the Table 4.

【0053】比較例 4

[0053] Comparative Example 4

フッ素雲母系鉱物の代わりにタルクを2重量部配合した他は実施例6と同様にして強化PBT樹脂組成物を製造した。得られたペレットの固有粘度は0.90であった。実施例6と同様にして性能評価を行った結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

	比較例			
	1	2	3	4
ポリエステルの種類	PET	PBT	PBT	PBT
配合物の種類	—	GP	—	GP
配合物の量 (重量部)	—	43	—	2
曲げ強度 (kg/cm ²)	730	2300	850	840
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	23000	100000	24000	25000
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)	2.8	7.1	5.2	3.1
熱変形温度 (°C)	荷重 18.8kg/cm ²	71	231	54
	荷重 4.5kg/cm ²	142	248	153
成形収縮率 (%)	1.2	0.6	1.7	1.8
線膨張係数 (×10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	9.1	3.1	10.6	10.0
そり (mm)	0.6	1.3	0.8	0.9
表面光沢 (%)	91.6	82.4	92.3	90.1
結晶化ピーク温度 (°C)	140	134	—	—

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、靱性、耐熱性及び寸法安定性に優れた強化ポリエステル樹脂組成物が得られる。そして、この膨潤性フッ素雲母系鉱物で強化された樹脂組成物は、従来の強化材で強化された樹脂組成物と異なり、少量で顕著な結晶化促進効果及び強化効果を示し、成形品にした場合、そりがなく、表面光沢の優れたものとなる。

Besides 2 parts by weight it combines talc reinforced PBT resin composition was produced in place of fluoromica type mineral with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of pellet which is acquired was 0.90. Result of doing performance evaluation to similar to Working Example 6 is shown in the Table 4.

[0054]

[Table 4]

[0055]

[Effects of the Invention] According to this invention, reinforced polyester resin composition which is superior in mechanical strength, the toughness, heat resistance and dimensional stability is acquired. When and, resin composition which is strengthened with this swellable fluoromica type mineral shows marked crystallization promotion effect and strengthening effect with trace unlike resin composition which is strengthened with conventional reinforcement, makes molded article, there is not a warpage, it becomes something where surface gloss is superior.

